

特許協力条約に基づく国際出願願書

紙面による写し (注意 電子データが原本となります)

| | | |
|--------|--|---|
| 0 | 受理官庁記入欄 | |
| 0-1 | 国際出願番号 | |
| 0-2 | 国際出願日 | |
| 0-3 | (受付印) | |
| 0-4 | 様式 PCT/RO/101 この特許協力条約に基づく国際出願願書は、 | |
| 0-4-1 | 右記によって作成された。 | JPO-PAS 0324 |
| 0-5 | 申立て 出願人は、この国際出願が特許協力条約に従って処理されることを請求する。 | |
| 0-6 | 出願人によって指定された受理官庁 | 日本国特許庁 (RO/JP) |
| 0-7 | 出願人又は代理人の書類記号 | 105140-WO-00 |
| I | 発明の名称 | 単結晶ダイヤモンド |
| II | 出願人 | |
| II-1 | この欄に記載した者は | 出願人である (applicant only) |
| II-2 | 右の指定国についての出願人である。 | 米国を除く全ての指定国 (all designated States except US) |
| II-4ja | 名称 | 住友電気工業株式会社 |
| II-4en | Name: | SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD. |
| II-5ja | あて名 | 5410041 日本国 |
| II-5en | Address: | 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号 5-33, Kitahama 4-chome, Chuo-ku, Osaka-shi, Osaka 5410041 Japan |
| II-6 | 国籍 (国名) | 日本国 JP |
| II-7 | 住所 (国名) | 日本国 JP |
| II-11 | 出願人登録番号 | 000002130 |

特許協力条約に基づく国際出願願書

紙面による写し(注意 電子データが原本となります)

| | | |
|-----------|---------------------|--|
| III-1 | その他の出願人又は発明者 | 出願人及び発明者である (applicant and inventor) 米国のみ (US only) 山本 喜之 YAMAMOTO, Yoshiyuki 6640016 日本国 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目 1 番 1 号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内 c/o Itami Works of Sumitomo Electric Industries, Ltd., 1-1, Koyakita 1-chome, Itami-shi, Hyogo 6640016 Japan 日本国 JP 日本国 JP |
| III-1-1 | この欄に記載した者は | |
| III-1-2 | 右の指定国についての出願人である。 | |
| III-1-4ja | 氏名(姓名) | |
| III-1-4en | Name (LAST, First): | |
| III-1-5ja | あて名 | |
| III-1-5en | Address: | |
| III-1-6 | 国籍(国名) | |
| III-1-7 | 住所(国名) | |
| III-2 | その他の出願人又は発明者 | 出願人及び発明者である (applicant and inventor) 米国のみ (US only) 目黒 貴一 MEGURO, Kiichi 6640016 日本国 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目 1 番 1 号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内 c/o Itami Works of Sumitomo Electric Industries, Ltd., 1-1, Koyakita 1-chome, Itami-shi, Hyogo 6640016 Japan 日本国 JP 日本国 JP |
| III-2-1 | この欄に記載した者は | |
| III-2-2 | 右の指定国についての出願人である。 | |
| III-2-4ja | 氏名(姓名) | |
| III-2-4en | Name (LAST, First): | |
| III-2-5ja | あて名 | |
| III-2-5en | Address: | |
| III-2-6 | 国籍(国名) | |
| III-2-7 | 住所(国名) | |

特許協力条約に基づく国際出願願書
紙面による写し(注意 電子データが原本となります)

| | | |
|-----------|--|---|
| III-3 | その他の出願人又は発明者 | 出願人及び発明者である (applicant and inventor) 米国のみ (US only) 今井 貴浩 IMAI, Takahiro 6640016 日本国 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目 1 番 1 号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内 c/o Itami Works of Sumitomo Electric Industries, Ltd., 1-1, Koyakita 1-chome, Itami-shi, Hyogo 6640016 Japan 日本国 JP 日本国 JP |
| III-3-1 | この欄に記載した者は | |
| III-3-2 | 右の指定国についての出願人である。 | |
| III-3-4ja | 氏名(姓名) | |
| III-3-4en | Name (LAST, First): | |
| III-3-5ja | あて名 | |
| III-3-5en | Address: | |
| III-3-6 | 国籍(国名) | |
| III-3-7 | 住所(国名) | |
| IV-1 | 代理人又は共通の代表者、通知のあて名 下記の者は国際機関において右記のごとく出願人のために行動する。 | 代理人 (agent) 酒井 正己 SAKAI, Masami 1070052 日本国 東京都港区赤坂 4 丁目 1 3 番 5 号赤坂オフィスハイツ Akasaka Office Heights, 13-5, Akasaka 4-chome, Minato-ku, Tokyo 1070052 Japan 03-3586-8854 03-3588-1340 kipo@be.mbn.or.jp 100116713 |
| IV-1-1ja | 氏名(姓名) | |
| IV-1-1en | Name (LAST, First): | |
| IV-1-2ja | あて名 | |
| IV-1-2en | Address: | |
| IV-1-3 | 電話番号 | |
| IV-1-4 | ファクシミリ番号 | |
| IV-1-5 | 電子メール | |
| IV-1-6 | 代理人登録番号 | |
| IV-2 | その他の代理人 | 筆頭代理人と同じあて名を有する代理人 (additional agent(s) with the same address as first named agent) 加々美 紀雄(100094709); 小松 純(100117145) KAGAMI, Norio(100094709); KOMATSU, Jun(100117145) |
| IV-2-1ja | 氏名 | |
| IV-2-1en | Name(s) | |
| V | 国の指定 | |
| V-1 | この願書を用いてされた国際出願は、規則 4.9(a)に基づき、国際出願の時点で拘束される全てのPCT締約国を指定し、取得しうるあらゆる種類の保護を求め、及び該当する場合には広域と国内特許の両方を求める国際出願となる。 | |
| VI-1 | 先の国内出願に基づく優先権主張 | 2004年 11月 05日 (05.11.2004) 2004-322048 日本国 JP |
| VI-1-1 | 出願日 | |
| VI-1-2 | 出願番号 | |
| VI-1-3 | 国名 | |

特許協力条約に基づく国際出願願書

紙面による写し(注意 電子データが原本となります)

| | | | |
|--------|-------------------------------------|------------------------------|------------|
| VI-2 | 先の国内出願に基づく優先権主張 | | |
| VI-2-1 | 出願日 | 2005年 04月 15日 (15. 04. 2005) | |
| VI-2-2 | 出願番号 | 2005-117948 | |
| VI-2-3 | 国名 | 日本国 JP | |
| VII-1 | 特定された国際調査機関(ISA) | 日本国特許庁 (ISA/JP) | |
| VIII | 申立て | 申立て数 | |
| VIII-1 | 発明者の特定に関する申立て | — | |
| VIII-2 | 出願し及び特許を与えられる国際出願日における出願人の資格に関する申立て | — | |
| VIII-3 | 先の出願の優先権を主張する国際出願日における出願人の資格に関する申立て | — | |
| VIII-4 | 発明者である旨の申立て(米国を指定国とする場合) | — | |
| VIII-5 | 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て | — | |
| IX | 照合欄 | 用紙の枚数 | 添付された電子データ |
| IX-1 | 願書(申立てを含む) | 5 | ✓ |
| IX-2 | 明細書 | 13 | ✓ |
| IX-3 | 請求の範囲 | 2 | ✓ |
| IX-4 | 要約 | 1 | ✓ |
| IX-5 | 図面 | 0 | — |
| IX-7 | 合計 | 21 | |
| | 添付書類 | 添付 | 添付された電子データ |
| IX-8 | 手数料計算用紙 | — | ✓ |
| IX-17 | PCT-SAFE 電子出願 | — | — |
| IX-19 | 要約書とともに提示する図の番号 | | |
| IX-20 | 国際出願の使用言語名 | 日本語 | |
| X-1 | 出願人、代理人又は代表者の記名押印 | /100116713/ | |
| X-1-1 | 氏名(姓名) | 酒井 正己 | |
| X-1-2 | 署名者の氏名 | | |
| X-1-3 | 権限 | | |
| X-2 | 出願人、代理人又は代表者の記名押印 | /100094709/ | |
| X-2-1 | 氏名(姓名) | 加々美 紀雄 | |
| X-2-2 | 署名者の氏名 | | |
| X-2-3 | 権限 | | |
| X-3 | 出願人、代理人又は代表者の記名押印 | /100117145/ | |
| X-3-1 | 氏名(姓名) | 小松 純 | |
| X-3-2 | 署名者の氏名 | | |
| X-3-3 | 権限 | | |

特許協力条約に基づく国際出願願書

紙面による写し(注意 電子データが原本となります)

受理官庁記入欄

| | | |
|--------|--|--------|
| 10-1 | 国際出願として提出された書類 の実際の受理の日 | |
| 10-2 | 図面 | |
| 10-2-1 | 受理された | |
| 10-2-2 | 不足図面がある | |
| 10-3 | 国際出願として提出された書類 を補完する書類又は図面であつ てその後期間内に提出されたも のの実際の受理の日(訂正日) | |
| 10-4 | 特許協力条約第11条(2)に基づ く必要な補完の期間内の受理の日 | |
| 10-5 | 出願人により特定された国際調査機関 | ISA/JP |
| 10-6 | 調査手数料未払いにつき、国際 調査機関に調査用写しを送付していない | |

国際事務局記入欄

| | | |
|------|-----------|--|
| 11-1 | 記録原本の受理の日 | |
|------|-----------|--|

PCT手数料計算用紙(願書付属書)

紙面による写し(注意 電子データが原本となります)
[この用紙は、国際出願の一部を構成せず、国際出願の用紙の枚数に算入しない]

| | | | | |
|---------|---|---|----------|--|
| 0 | 受理官庁記入欄 | | | |
| 0-1 | 国際出願番号 | | | |
| 0-2 | 受理官庁の日付印 | | | |
| | | | | |
| 0-4 | 様式 PCT/RO/101(付属書) | | | |
| 0-4-1 | このPCT手数料計算用紙は、 右記によって作成された。 | JPO-PAS 0324 | | |
| 0-9 | 出願人又は代理人の書類記号 | 105140-WO-00 | | |
| 2 | 出願人 | 住友電気工業株式会社 | | |
| 12 | 所定の手数料の計算 | 金額/係数 | 小計 (JPY) | |
| 12-1 | 送付手数料 T | ⇒ | 13000 | |
| 12-2 | 調査手数料 S | ⇒ | 97000 | |
| 12-3 | 国際出願手数料 (最初の30枚まで) i1 | 123200 | | |
| 12-4 | 30枚を越える用紙の枚数 | 0 | | |
| 12-5 | 用紙1枚の手数料 (X) | 0 | | |
| 12-6 | 合計の手数料 i2 | 0 | | |
| 12-7 | i1 + i2 = i | 123200 | | |
| 12-12 | fully electronic filing fee reduction R | -26400 | | |
| 12-13 | 国際出願手数料の合計 (i-R) I | ⇒ | 96800 | |
| 12-17 | 納付すべき手数料の合計 (T+S+I+P) | ⇒ | 206800 | |
| 12-19 | 支払方法 | 送付手数料: 予納口座引き落としの承認 調査手数料: 予納口座引き落としの承認 国際出願手数料 : 銀行口座への振込み | | |
| 12-20 | 予納口座 受理官庁 | 日本国特許庁 (RO/JP) | | |
| 12-20-1 | 上記手数料合計額の請求に対する承認 | ✓ | | |
| 12-21 | 予納口座番号 | 165251 | | |
| 12-22 | 日付 | 2005年 05月 26日 (26. 05. 2005) | | |
| 12-23 | 記名押印 | | | |

明 細 書

単結晶ダイヤモンド

技術分野

- [0001] 本発明は、ダイヤモンド、特に半導体デバイス用基板や光学部品に適した高品質で大型の単結晶ダイヤモンド及びその製造方法を提供するものである。

背景技術

- [0002] ダイヤモンドは高硬度、高熱伝導率のほか、高い光透過率、ワイドバンドギャップ等の多くの優れた性質を有することから、各種工具、光学部品、半導体、電子部品の材料として幅広く用いられており、今後さらに重要性が増すものと考えられる。ダイヤモンドは過去には天然に産出するものが工業的用途に使用されてきたが、天然産出品は品質にばらつきが大きいことから、工業的用途には人工合成品が多く使用されるようになってきている。ダイヤモンド単結晶は、現在工業的には数万気圧、数千度の高温高压下で合成されている。このような高い圧力、温度に耐えられる超高压容器は非常に高価であり、大きさにも制限があるために高温高压合成法による大型の単結晶合成には限界がある。不純物としてN(窒素)を含んだ、黄色を呈するIb型ダイヤモンドについては、1cm径級のものが高温高压合成法により合成、販売されているが、この程度の大きさがほぼ限界と考えられている。また、不純物の少ない無色透明のIa型ダイヤモンドについては、工業的に量産されうるのは数mm径程度にとどまる。
- [0003] 一方、高温高压合成法と並んでダイヤモンドの合成法として確立されている方法として気相合成法がある。この方法によつては、数cm～10cm、もしくはそれ以上の比較的大面積のダイヤモンドが人工的に製造されているが、これらは通常は多結晶膜である。しかし、ダイヤモンドの用途の中でも特に平滑な面を必要とする超精密工具や、光学部品、半導体基板等に使用する場合は、単結晶ダイヤモンドを使用することが必要となる。そこで、従来から気相合成法によりエピタキシャル成長させて単結晶ダイヤモンドを得る方法が検討されている。
- [0004] 一般にエピタキシャル成長は、成長する物質を同種の基板上に成長させるホモエピタキシャル成長と、異種基板の上に成長させるヘテロエピタキシャル成長とが考え

られる。ヘテロエピタキシャル成長では、これまで立方晶窒化硼素(cBN)、炭化珪素(SiC)、珪素(Si)、ニッケル、コバルト等が報告されている(特許文献1～3参照)が、ヘテロエピタキシャル成長により膜質のよい単結晶は得られていないため、ホモエピタキシャル成長による単結晶合成が有力と考えられる。ホモエピタキシャル成長では、高温高压合成によるダイヤモンドIb基板の上に高純度のダイヤモンドを気相からエピタキシャル成長させることにより、高温高压合成法で得られるIIaダイヤモンドを上回る大きなIIa単結晶ダイヤモンドを得ることができる。また、同一の結晶方位に向けた複数のダイヤモンド基板、あるいはダイヤモンド粒を用い、この上に一体のダイヤモンドを成長させることにより小傾角粒界のみを持つダイヤモンドが得られることも報告されている(特許文献4参照)。

特許文献1:特開昭63-224225号公報

特許文献2:特開平2-233591号公報

特許文献3:特開平4-132687号公報

特許文献4:特開平3-75298号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0005] これらの方法で得られる単結晶ダイヤモンドを半導体デバイス用基板として利用する場合、大面積でかつ歪が少なく、低コストであることが要求される。さらに、光学窓等の光学部品として、特に短波長領域を対象とする光学部品として利用する際には、短波長(ダイヤモンドの吸収端である225nmまで)における吸収が小さいことが要求される。

課題を解決するための手段

- [0006] そこで本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、複屈折光を利用した評価方法において、互いに直交する直線偏光が試料を透過した際に生じる位相差がある一定の範囲内に入っていれば、それが半導体基板としての特性に大きな影響を与えないことを見出し、本発明を成し得たものである。
- [0007] 即ち、本発明は、以下を要旨とするものである。
- [0008] (1) 1主面から2つの互いに直交する直線偏光の合成とみなされる直線偏光を照射

して、対面の主面から出射した2つの互いに直交する直線偏光の位相差が、結晶全体にわたり、結晶厚さ $100\text{ }\mu\text{m}$ あたり最大 50nm 以下であることを特徴とする気相合成法により成長された単結晶ダイヤモンド。

- [0009] (2) 前記ダイヤモンドの厚さが、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $1500\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする前記(1)に記載の単結晶ダイヤモンド。
- [0010] (3) 室温における抵抗率が、 $10^{12}\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ 以上である前記(1)又は(2)に記載の単結晶ダイヤモンド。
- [0011] (4) 電子スピン共鳴によって得られるスピン密度が、 g 値が 2.002 以上 2.0028 未満の範囲において、室温で $1\times 10^{17}/\text{cm}^3$ 以下であることを特徴とする前記(1)～(3)のいずれかに記載の単結晶ダイヤモンド。
- [0012] (5) 不純物としての窒素原子の濃度が、 $0.01\sim 100\text{ppm}$ であることを特徴とする前記(1)～(4)のいずれかに記載の単結晶ダイヤモンド。
- [0013] (6) 不純物としてのシリコン原子の濃度が、 $0.01\sim 1000\text{ppm}$ であることを特徴とする前記(1)～(5)のいずれかに記載の単結晶ダイヤモンド。
- [0014] (7) 結晶全体にわたり、(400)面X線ロックングカーブの半値幅が $10\sim 80$ 秒の範囲内にあり、かつ不純物としての水素原子の濃度が、 $10\sim 100\text{ppm}$ の間にあり、かつ窒素原子の濃度が、 $0.01\sim 100\text{ppm}$ の間にあることを特徴とする前記(1)～(6)のいずれかに記載の単結晶ダイヤモンド。
- [0015] (8) 不純物としての水素原子の濃度が、 $20\sim 70\text{ppm}$ であることを特徴とする前記(7)に記載の単結晶ダイヤモンド。
- [0016] (9) 室温における熱伝導率が $2000\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以上であることを特徴とする前記(1)～(8)のいずれかに記載の単結晶ダイヤモンド。
- [0017] (10) 室温における正孔移動度が $1500\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 以上であることを特徴とする前記(1)～(9)のいずれかに記載の単結晶ダイヤモンド。
- [0018] (11) 室温における電子移動度が $1500\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 以上であることを特徴とする前記(1)～(10)のいずれかに記載の単結晶ダイヤモンド。
- [0019] (12) ラマン分光におけるラマンシフト 1332cm^{-1} に現れるピークの半値幅が 2cm^{-1} 以下であることを特徴とする前記(1)～(11)のいずれかに記載の単結晶ダイヤモンド。

ド。

- [0020] (13) 水素プラズマ処理により現れる表面エッチピットが1平方センチメートルあたり 1×10^5 個以下であることを特徴とする前記(1)～(12)のいずれかに記載の単結晶ダイヤモンド。
- [0021] (14) 光散乱トモグラフィ法によって評価した結晶欠陥の数が、1平方センチメートルあたり 1×10^5 個以下であることを特徴とする前記(1)～(13)のいずれかに記載の単結晶ダイヤモンド。
- [0022] (15) ヤング率が 5×10^{11} Pa以上であることを特徴とする前記(1)～(14)のいずれかに記載の単結晶ダイヤモンド。
- [0023] (16) 差し渡し径が4mm以上であることを特徴とする前記(1)～(15)のいずれかに記載の単結晶ダイヤモンド。
- [0024] (17) 差し渡し径が10mm以上であることを特徴とする前記(1)～(16)のいずれかに記載の単結晶ダイヤモンド。
- [0025] (18) 不純物としての窒素原子の濃度が0.01～5ppmであることを特徴とする前記(1)～(17)のいずれかに記載の単結晶ダイヤモンド。
- [0026] (19) 波長250nmにおける透過率が30%以上であることを特徴とする前記(1)～(18)のいずれかに記載の単結晶ダイヤモンド。
- [0027] (20) 前記(1)～(19)のいずれかに記載の単結晶ダイヤモンドからなる半導体基板。
- [0028] (21) 前記(1)～(19)のいずれかに記載の単結晶ダイヤモンドからなる光学窓。
- [0029] 本出願において、窒素原子、シリコン原子、水素原子の濃度は、特に表示しない限り炭素原子に対する原子の数で表示されている。
- [0030] このようなダイヤモンド基板は、種基板として気相合成による単結晶ダイヤモンド基板を用意する工程と、その1主面を反応性イオンエッチング(Reactive Ion Etching、以下RIE)によりエッチング除去してから、当該主面に気相合成法により新たに単結晶ダイヤモンド層を成長させる工程を含み、好ましくは種基板としての単結晶ダイヤモンド基板と気相合成により新たに成長させた単結晶ダイヤモンド層とを分離する工程を含むことを特徴とする製造方法により得られることがわかった。更に、その当

該主面を反応性イオンエッチングによりエッチング除去する工程の前に、側面を50nm以上エッチング除去する工程を含む製造法によって得られることがわかった。

[0031] 発明者らは、半導体デバイス用基板としての諸特性、光学部品としての諸特性を、結晶の歪に着目して、鋭意検討を重ねた。その結果、複屈折光を利用した評価方法において、互いに直交する直線偏光が試料(単結晶ダイヤモンド)を透過した際に生じる位相差がある一定の範囲内に入っていることが、半導体デバイス用基板としての諸特性、光学部品用としての諸特性を良好に保つ上で重要であることを見出した。すなわち、その範囲とは、試料全体にわたり、厚さ100 μ mあたり最大の位相差が10～50nmである。

[0032] まったく歪の無い光学的に完全対称な結晶においては、この位相差は0である。しかしながら、実在する結晶は大なり小なり歪を持っていることが多い。透明結晶においてはこの位相差を評価することで結晶中の歪を定量化することができる。(400)面のロッキングカーブが10～80秒の範囲に入っている、この位相差に差が生じることがわかった。その原因として、われわれはまず、結晶中に取り込まれる不純物に着目した。すなわち、窒素及びシリコンが、それぞれ0.01～100ppm、0.01～1000ppmの範囲に入っている場合に、上記位相差が実現できることがわかった。さらに、電子スピン共鳴によって得られるスピン密度が、g値が2.002以上2.0028未満の範囲において、 $1 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ 以下であること、種基板として、高温高压合成や天然の単結晶基板を用いるのではなく、気相合成法により成長させた種基板を用いること、その1主面を、反応性イオンエッチングによりエッチング除去してから、当該主面に気相合成法により新たに単結晶ダイヤモンド層を成長させること、さらにその当該主面を反応性イオンエッチングによりエッチング除去する工程の前に、側面を50nm以上エッチング除去する工程を含むことによって、光学的な歪を結晶全体にわたって低減させることができることを見出した。

[0033] 半導体デバイス用基板や光学部品の材料としてこの発明を用いる場合、その厚さは100 μ m～1500 μ m以下が望ましい。差し渡し径は大きければ大きいほどよいが、4mm以上あればデバイス開発工程には十分なサイズである。

[0034] この基板の製造方法として、種基板を気相合成法によることはもちろんのこと、波長

360nm以下のレーザー光線によるスライス加工により種基板と新たに成長させた単結晶層を分離する工程を含むことが望ましい。これにより、種基板を研磨等で削り落とす方法はもちろん、波長360nmを越えるレーザーを用いたスライス加工により分離する方法と比べても、加工ロスを抑制することができるので、低コスト化に大きく貢献する。

[0035] 種基板として気相合成法によるものを使用することで、高温高压合成法によるものを利用するのに比べて、歪を抑制できることがわかった。これは、高温高压合成法により得たダイヤモンド種基板上に、気相合成法によりダイヤモンド層を成長させて得たダイヤモンド単結晶では、その合成法の相違により欠陥の導入機構や不純物の量、分布に差があるために、同じ単結晶とはいえ両者の間に微妙に熱膨張係数等の物性に違いが存在し、その結果歪が蓄積する。気相合成法によるダイヤモンド基板を種基板として用い、この種基板上にダイヤモンド層を気相合成法により成長させる場合には、その種基板中に前記歪が残っていても、新たに成長させる単結晶基板中には歪が導入されにくいことがわかった。

[0036] さらに、種となる単結晶ダイヤモンド基板の1主面を反応性イオンエッチングによりエッチング除去してから、気相合成法により新たに単結晶ダイヤモンド層を成長させることが、歪低減に大きな効果を有することがわかった。

[0037] すなわち、単結晶成長前に、機械的に研磨済みの種基板の主面をRIEにより0.5 μm 以上400 μm 未満エッチング除去してから単結晶成長させることが望ましい。単結晶ダイヤモンドの気相成長時における歪生成を抑制するためには、加工変質層の存在しない種基板を用意すればよいが、種基板表面の加工変質層はその生成経緯に鑑み、機械的な研磨加工により取り除くことが困難である。ダイヤモンドの非機械的な加工プロセスは前記RIEをはじめ、マイクロ波プラズマエッチングやECRプラズマエッチング、イオンビームエッチング等の様々なプロセスが公知になっている。これら非機械的な加工プロセスにおいて、RIE以外の方法では、種基板の加工速度や加工面積、さらに加工後の表面荒れやエッチング時のダメージ層の形成等、全てを同時に解決することは困難である。RIEでは高速かつ平坦、さらにダメージ無く種基板の加工変質層のみを除去できる。その後、単結晶を気相成長することにより、歪が無

く高品質で、大型のダイヤモンド単結晶基板を得ることができる。

[0038] 本発明のRIEは公知の方式で実施できる。その方式には大別して、真空容器中对向して配置した電極に高周波電源を接続する容量結合型プラズマ(CCP)を利用する方式と真空容器を取り巻くように配置したコイルに高周波電源を接続する誘導結合型プラズマ(ICP)を利用する方式が存在し、両方式を組み合わせた方式も存在するが、本発明においてはいずれの方式も利用できる。

[0039] エッチングガスは酸素とフッ化炭素の混合ガスを用い、エッチング圧力は1.33Pa以上13.3Pa以下が望ましい。前記ガス種、圧力を用いることで、高速かつ平坦に加工変質層のみを除去することができる。

[0040] 本発明における種基板のエッチング厚さは、0.5 μ m以上400 μ m未満であればよいが、望ましくは5 μ m以上50 μ m未満、より好ましくは10 μ m以上30 μ m未満が適している。エッチング厚さは薄いほど加工時間が短くて済み、表面の平坦性が維持される利点がある。種基板の加工変質層の厚みは、研磨の種類や条件に依存する。その大部分は0.5 μ m未満であるが、局所的にはまれに10 μ m程度の深さまで到達する場合があり、この部分から成長した領域で半導体としての特性が劣化することがある。逆にエッチング深さが厚いとエッチングの時間がかかるだけでなく、エッチングによる表面荒さが拡大する場合がある。この後の単結晶成長では、表面荒れに起因した結晶性の悪化が認められる場合がある。

[0041] 本発明における種基板の側面は、同様のRIEで50nm以上、より好ましくは0.15 μ m以上エッチング除去されることが望ましく、特に側面も主面同様に機械的に研磨されている場合は、0.5 μ m以上エッチングされることが望ましい。これにより、特に単結晶の厚膜成長時に横方向への拡大成長が起こった場合、側面から横成長した領域の歪を低減することができる。側面のRIEの方法としては、種基板主面のRIEを行う際に横方向からも同時にエッチングする方法があるが、基板を立てて配置して側面のみをエッチングする方が、エッチング厚を独立して制御できるため効率的である。

[0042] 側面と主面のエッチングは、側面エッチングを先に行ったほうが好ましい。すなわち、側面エッチングは基板を立てて配置し、主面をカバーする必要があるが、カバー時

等に主面にダメージが加わることがある。このダメージは、本発明による主面のエッチングによって除去が可能である。なお、使用する種基板の主面は、(100)もしくは概ね(100)であることが望ましい。

- [0043] 本発明におけるダイヤモンド単結晶を成長させる気相合成法は、熱フィラメントCVD法、プラズマCVD法、プラズマジェット法、燃焼炎法、レーザーCVD法等の既知の方法のいずれであってもよい。また、原料ガスは、炭化水素等の炭素を含む物質でよく、たとえば、メタン、エタン、プロパン、メタノール、エタノール、エチレン、アセチレン、ベンゼン等が挙げられる。

発明の効果

- [0044] 通常、気相合成法によれば、プロセスガス中に水素を大過剰含むために、得られるダイヤモンド中にも水素の混入は避けられず、これが得られるダイヤモンドの光学的、電気的特性を劣化させる原因のひとつと考えられてきた。しかしながら、水素が存在していても、本願発明に開示の成長方法を適用することによって、光学用途や半導体デバイス用途に望ましい特性を有するダイヤモンド単結晶が得られる。

実施例

- [0045] 以下、実施例及び比較例によって本願発明を説明する。
- [0046] 各実施例及び比較例によって得られた試料の評価結果を表1に示したが、表中の評価項目の定義は次の通りである。

「位相差」

セナルモン法で測定した。すなわち、1/4波長板と偏光子を組み合わせて、試料透過後の楕円偏光を直線偏光に変換し、位相差を求める。測定光源にはナトリウムランプ(波長589nm)を使用した。得られた位相差を試料厚さ100 μ mあたりに換算して評価した。測定は、偏光顕微鏡を用いて行い、試料全体にわたって観察して、その最大値を求めた。測定の位置分解能は100 μ m以上である。

「XRC」

「XRC」とは(400)面のX線ロッキングカーブの半値幅[秒]である。本発明におけるXRCとは、CuK α 1のX線を用いて、第一結晶として高温高压合成ダイヤモンド(400)面平行配置を利用して2結晶法により評価した結果を示す。

「抵抗率」

試料の両面に電極金属を形成し、所定の電界を印加して、そのとき流れる電流値を測定することによって求めた。測定は室温で実施した。

「スピン密度」

ESR(Electron Spin Resonance)法によって求めた。測定は全て室温で行った。中心磁場3370G、磁場掃引幅100G、マイクロ波は9.46GHz、出力0.01～0.16mWとした。測定はすべて、外部磁場を単結晶<100>軸方向にかけて実施した。得られたスペクトルから、g値が2.002以上2.0028未満の範囲におけるスピン密度を算出した。

「窒素不純物濃度、シリコン不純物」

SIMS分析(Secondary Ion Mass Spectrometry)によって評価した。SIMS分析は、一次イオンとしてCs⁺を用いて、加速電圧15kV、検出領域35μmφとして、試料最表面から0.5μmスパッタした場所での濃度を求めた。濃度定量は、別途用意した標準試料(イオン注入により作製した不純物濃度既知の単結晶ダイヤモンド)との比較により行った。

「水素不純物濃度」

赤外透過吸収法により結晶中に含まれる水素濃度を定量した。

「差し渡し径」

試料の最大差し渡し長さ。

「透過率」

波長250nmにおける透過率を測定した。

「熱伝導率」

室温における熱伝導率を定常比較法により測定した。

「電子移動度」、「正孔移動度」

室温における電子移動度、正孔移動度である。TOF(Time of FLight)法により評価。

「ラマン」

波長514.5nmのアルゴンイオンレーザーを励起光として、顕微ラマン分光法によ

り評価したときに、励起光から 1332cm^{-1} の位置にシフトして現れるラマン散乱スペクトルの半値幅を示す。分解能 0.5cm^{-1} の分光器で評価している。

「水素プラズマ」

マイクロ波プラズマCVD法により生成した水素プラズマに、得られた単結晶ダイヤモンドを曝して、欠陥に由来するエッチピットを表面に生成させたときに生じるエッチピットの数である。用いた水素プラズマは圧力 10kPa 、基板温度は 800°C であった。

「トモグラフ」

光散乱トモグラフ法により、ダイヤモンド単結晶内部の結晶欠陥の数を評価した。試料外周部をレーザー切断、鏡面研磨し、アルゴンイオンレーザー光を側面から入射。主面から、欠陥に起因する光散乱を評価した。

「ヤング率」

室温におけるヤング率である。3点曲げ試験法により評価した。

[0047] 大きさ $3.5 \times 4.5 \times 0.5\text{mm}$ の高温高压合成単結晶Ib基板を種基板として用いて、気相合成法によりホモエピタキシャル成長を行った。種基板の主面は(100)である。(＜110＞方向に 0.8° オフ)。成長条件は、メタン濃度12% (水素希釈)、圧力 110Torr 、基材温度 950°C であった。

[0048] 成長後、YAG基本波レーザー(波長 $1.064\mu\text{m}$ 、出力 12W)による整形切断加工を実施した。その後、重クロム酸を用いた洗浄を行い、 $3.9 \times 4.8 \times 0.2\text{mm}$ の試料Aを得た。(主面は(100)、＜110＞方向に 0.9° オフ)。

[0049] この試料Aを種基板として用いて、上記と同様の条件でさらに成長を続け、新たに気相合成ダイヤモンド単結晶層を $900\mu\text{m}$ 得た。なお、この成長の前に、新たに単結晶層を成長させる主面を、公知の高周波電極間放電型(CCP)のRIEによりエッチング除去した。エッチング条件は、

高周波周波数 13.56MHz

高周波電力 280W

チャンバ内圧力 7Pa

O_2 ガス流量 8sccm

CF_4 ガス流量 10sccm

エッチング時間 6時間

であった。種基板(試料A)の主面は $16\mu\text{m}$ エッチング除去され、エッチング後の表面粗さは $0.12\mu\text{m}$ でエッチング前とほぼ同等であった。

[0050] これを、YAGの3倍高調波レーザー(波長355nm、出力8W)を用いて、種基板(試料A)を分離した。新たに成長させた気相合成単結晶層は、成長面、基板面ともに鏡面研磨を施し、 $4.4\times 5.2\times 0.2\text{mm}$ の試料Bを得た。

[0051] 次に、試料Aと同等の条件で作製した試料A'を種基板とし、試料Bと同等の条件で試料Cを作製した。ただし、この成長の前に、試料A'の全側面をまず、試料を立てた状態でエッチング処理し、次に新たに単結晶層を成長させる主面をエッチング処理した。エッチング条件は試料Aに対するものと同等である。4つの側面を、それぞれ6時間、主面は8時間エッチングすることにより、側面は $12\sim 17\mu\text{m}$ 、主面は $22\mu\text{m}$ エッチングされた。

[0052] 次に、試料A、A'と同等の条件で作製した試料A''を種基板とし、成長条件をメタン濃度8%、圧力100Torr、基材温度 780°C で成長を行った。ただし、試料Bと同様、エピタキシャル成長前に主面のRIE処理を実施している。

[0053] これを、YAGの3倍高調波レーザーを用いて種基板(試料A'')を分離し、成長面、基板面ともに鏡面研磨を施し、 $4.4\times 5.1\times 0.3\text{mm}$ の試料Dを得た。

[0054] 試料Eは、次のように作製した、試料A、A'、A''と同様の条件で作製した試料を種基板とし、成長条件はメタン濃度7%、圧力90Torr、基材温度 750°C で成長を行った。成長前のRIE処理は行っていない。

[0055] 天然ダイヤモンド単結晶IIa2個(試料F、G)、Ia型2個(試料H、I)、高温高圧合成Ib型単結晶3個(試料J、K、L)、高温高圧合成IIa型単結晶1個(M)とあわせて、試料A～Eを上記の評価項目に沿って評価した結果を表1に示す。

[0056] [表1]

表 1

| 試料 記号 | | 位相差 [nm] | 厚さ [μm] | 抵抗率 [Ω・cm] | スピンド 密度 [個/cm ³] | N | Si [ppm] | XRC [秒] | H [ppm] | 熱伝導率 [W/m・K] | 電子 [cm ² /V・s] | 正孔 [cm ² /V・s] | ラマン [cm ⁻¹] | 水素プラズマ [×10 ⁴ /cm ²] | トモグラフ [×10 ⁴ /cm ²] | ヤング率 [GPa] | 差し渡し [mm] | 透過率 [%] |
|----------|-----------|-------------|------------|-----------------------|------------------------------------|-----|-------------|------------|------------|-----------------|------------------------------|------------------------------|----------------------------|--|---|---------------|--------------|------------|
| A | 気相合成 | 65 | 200 | 3.80x10 ¹¹ | 8.00x10 ¹⁶ | 3 | 1 | 21 | 120 | 1900 | 1350 | 1100 | 2.4 | 21.0 | 25.5 | 1020 | 6 | 51 |
| B | 気相合成 | 40 | 200 | 1.10x10 ¹³ | 6.00x10 ¹⁶ | 4 | 0.2 | 22 | 30 | 2100 | 1600 | 1400 | 1.8 | 3.5 | 1.9 | 1050 | 7 | 58 |
| C | 気相合成 | 20 | 300 | 5.50x10 ¹² | 3.00x10 ¹⁶ | 1 | 0.3 | 28 | 20 | 2150 | 1750 | 1650 | 1.9 | 1.7 | 2.8 | 1110 | 8 | 65 |
| D | 気相合成 | 45 | 300 | 9.00x10 ¹² | 7.00x10 ¹⁶ | 5 | 20 | 65 | 45 | 2080 | 1700 | 1700 | 1.7 | 1.5 | 1.9 | 1080 | 13.5 | 63 |
| E | 気相合成 | 70 | 200 | 9.00x10 ¹¹ | 1.50x10 ¹⁷ | 7 | 10 | 40 | 80 | 1950 | 1450 | 1200 | 2.3 | 12.0 | 18.0 | 990 | 6 | 48 |
| F | 天然IIa | 測定不能 | 300 | 未測定 | 未測定 | 1 | 0 | 700 | 0 | 1980 | 測定不能 | 測定不能 | 2.3 | 25.0 | 22.0 | 1200 | 4 | 45 |
| G | 天然IIa | 測定不能 | 300 | 未測定 | 未測定 | 1 | 0 | 900 | 0 | 1900 | 測定不能 | 測定不能 | 2.4 | 26.0 | 35.0 | 1050 | 4 | 40 |
| H | 天然Ia | 測定不能 | 300 | 未測定 | 未測定 | 1 | 0 | 70 | 0 | 1450 | 測定不能 | 測定不能 | 2.5 | 35.0 | 40.0 | 900 | 3 | 0 |
| I | 天然Ia | 測定不能 | 300 | 未測定 | 未測定 | 1 | 0 | 15 | 0 | 1600 | 測定不能 | 測定不能 | 2.6 | 38.0 | 21.0 | 890 | 3 | 0 |
| J | 高温高圧合成Ib | 10 | 300 | 未測定 | 未測定 | 100 | 0 | 7 | 0 | 1700 | 200 | 測定不能 | 2.5 | 21.0 | 33.0 | 1200 | 4 | 0 |
| K | 高温高圧合成Ib | 8 | 300 | 未測定 | 未測定 | 150 | 0 | 9 | 0 | 1600 | 150 | 測定不能 | 1.8 | 19.0 | 40.0 | 1250 | 5 | 0 |
| L | 高温高圧合成Ib | 12 | 300 | 未測定 | 未測定 | 120 | 0 | 7 | 0 | 1650 | 300 | 測定不能 | 1.9 | 19.5 | 51.0 | 1150 | 5 | 0 |
| M | 高温高圧合成IIa | 1 | 300 | 2.50x10 ¹³ | 5.00x10 ¹⁵ | 1 | 0 | 5 | 0 | 2080 | 810 | 750 | 1.7 | 1.9 | 1.5 | 1180 | 3 | 61 |

B-D: 本発明実施例 A,E-M: 比較例

- [0057] 試料A、B、Cは、いずれもロッキングカーブの半値幅は20秒台と優れているが、位相差については、試料Aが場所によるばらつきが大きい。このために、抵抗率が11乗台と低下している。このような試料では、高い絶縁耐圧が必要な電子デバイス用途ではデバイス特性に悪い影響を与える。これは、種基板が高温高压合成単結晶ダイヤモンドであること、成長前の種基板のエッチング処理が行われていないこと等の理由により、試料の場所による歪量のばらつきがあるためであると考えられる。
- [0058] 試料B、Cでは、Cの方が種基板側面のエッチング処理により種基板側面を起点とする歪が低減されていることから歪量は小さいが、いずれも、電子デバイス用基板、光学窓等の光学部品用素材として適用した際に、高品質な基板、光学窓等の光学部品を提供する。
- [0059] 試料Dでは、CVD成長条件の影響で、上記のB、Cと比較すると、位相差が大きく、また不純物の取り込みも多い。しかし、このような条件下でも、位相差が厚さ100 μ mあたり50nmに押さえられることによって、抵抗率、透過率は高くすることができ、電子デバイス用基板として、あるいは光学部品用素材として、高品質な部品を提供できる。
- [0060] 試料FからLにおいては、正孔移動度、電子移動度の両方もしくは電子移動度のみが低すぎて測定不能であった。試料FからIについては、歪量が大きすぎ、位相差の測定が不可能であった。

産業上の利用可能性

- [0061] 上記の通り、本発明のダイヤモンドは、これまでに得られなかった大型かつ高品質の単結晶ダイヤモンドであり、半導体デバイス用基板、更には低歪が要求される光学部品応用において新たな途を開くものである。

請求の範囲

- [1] 1主面から2つの互いに直交する直線偏光の合成とみなされる直線偏光を照射して、対面の主面から出射した2つの互いに直交する直線偏光の位相差が、結晶全体にわたり、結晶厚さ100 μm あたり最大50nm以下であることを特徴とする気相合成法により成長された単結晶ダイヤモンド。
- [2] 前記ダイヤモンドの厚さが、100 μm 以上1500 μm 以下であることを特徴とする請求の範囲1に記載の単結晶ダイヤモンド。
- [3] 室温における抵抗率が、 $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上である請求の範囲1又は2に記載の単結晶ダイヤモンド。
- [4] 電子スピン共鳴によって得られるスピン密度が、g値が2.002以上2.0028未満の範囲において、室温で $1 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ 以下であることを特徴とする請求の範囲1～3のいずれかに記載の単結晶ダイヤモンド。
- [5] 不純物としての窒素原子の濃度が、0.01～100ppmであることを特徴とする請求の範囲1～4のいずれかに記載の単結晶ダイヤモンド。
- [6] 不純物としてのシリコン原子の濃度が、0.01～1000ppmであることを特徴とする請求の範囲1～5のいずれかに記載の単結晶ダイヤモンド。
- [7] 結晶全体にわたり、(400)面X線ロッキングカーブの半値幅が10～80秒の範囲内にあり、かつ不純物としての水素原子の濃度が、10～100ppmの間にあり、かつ窒素原子の濃度が、0.01～100ppmの間にあることを特徴とする請求の範囲1～6のいずれかに記載の単結晶ダイヤモンド。
- [8] 不純物としての水素原子の濃度が、20～70ppmであることを特徴とする請求の範囲7に記載の単結晶ダイヤモンド。
- [9] 室温における熱伝導率が2000W/m·K以上であることを特徴とする請求の範囲1～8のいずれかに記載の単結晶ダイヤモンド。
- [10] 室温における正孔移動度が $1500 \text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ 以上であることを特徴とする請求の範囲1～9のいずれかに記載の単結晶ダイヤモンド。
- [11] 室温における電子移動度が $1500 \text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ 以上であることを特徴とする請求の範囲1～10のいずれかに記載の単結晶ダイヤモンド。

- [12] ラマン分光におけるラマンシフト 1332cm^{-1} に現れるピークの半値幅が 2cm^{-1} 以下であることを特徴とする請求の範囲1～11のいずれかに記載の単結晶ダイヤモンド。
- [13] 水素プラズマ処理により現れる表面エッチピットが1平方センチメートルあたり 1×10^5 個以下であることを特徴とする請求の範囲1～12のいずれかに記載の単結晶ダイヤモンド。
- [14] 光散乱トモグラフィ法によって評価した結晶欠陥の数が、1平方センチメートルあたり 1×10^5 個以下であることを特徴とする請求の範囲1～13のいずれかに記載の単結晶ダイヤモンド。
- [15] ヤング率が $5 \times 10^{11}\text{Pa}$ 以上であることを特徴とする請求の範囲1～14のいずれかに記載の単結晶ダイヤモンド。
- [16] 差し渡し径が4mm以上であることを特徴とする請求の範囲1～15のいずれかに記載の単結晶ダイヤモンド。
- [17] 差し渡し径が10mm以上であることを特徴とする請求の範囲1～16のいずれかに記載の単結晶ダイヤモンド。
- [18] 不純物としての窒素原子の濃度が0.01～5ppmであることを特徴とする請求の範囲1～17のいずれかに記載の単結晶ダイヤモンド。
- [19] 波長250nmにおける透過率が30%以上であることを特徴とする請求の範囲1～18のいずれかに記載の単結晶ダイヤモンド。
- [20] 請求の範囲1～19のいずれかに記載の単結晶ダイヤモンドからなる半導体基板。
- [21] 請求の範囲1～19のいずれかに記載の単結晶ダイヤモンドからなる光学窓。

要 約 書

1主面から2つの互いに直交する直線偏光の合成とみなされる直線偏光を照射して、対面の主面から出射した2つの互いに直交する直線偏光の位相差が、結晶全体にわたり、結晶厚さ100 μ mあたり最大50nm以下であることを特徴とする気相合成法により成長された単結晶ダイヤモンドである。前記単結晶ダイヤモンドは、これまでに得られなかった大型かつ高品質の単結晶ダイヤモンドであり、半導体デバイス用基板、更には低歪が要求される光学部品応用において極めて望ましい諸特性を有する。